

⑨ 日本国特許庁 (JP)  
 ⑩ 公表特許公報 (A)

⑪ 特許出願公表

平1-503788

⑫ 公表 平成1年(1989)12月21日

⑬ Int. Cl. 4  
 C 08 F 10/02  
 4/62

識別記号 MFG  
 庁内整理番号 8319-4J

審査請求 未請求  
 予備審査請求 有 部門(区分) 3 (3)  
 (全 17 頁)

⑭ 発明の名称 エチレンの高圧、高温重合

⑮ 特 願 昭62-503646  
 ⑯ ⑰ 出 願 昭62(1987)6月10日

⑮ 翻訳文提出日 平1(1989)3月17日  
 ⑯ 国際出願 PCT/US87/01353  
 ⑰ 国際公開番号 WO88/02009  
 ⑱ 国際公開日 昭63(1988)3月24日

優先権主張 ⑭ 1986年9月19日 ⑮ 米国(US) ⑯ 909,752  
 ⑭ 発明者 ウエルボーン、ハウアド・カー アメリカ合衆国77019テキサス州ヒューストン、バーモント・アベニス・ジュニア ニュー 1952  
 ⑭ 出願人 エクソン・ケミカル・パテン アメリカ合衆国07036-0710ニュー・ジャージー州 リンデン、イースト・リンデン・アベニュー 1900  
 ⑭ 代理人 弁理士 山崎 行造 外3名  
 ⑭ 指定国 A T(広域特許), A U, B E(広域特許), B R, C H(広域特許), D E(広域特許), D K, F I, F R(広域特許), G B(広域特許), H U, I T(広域特許), J P, K R, L U(広域特許), N L(広域特許), N O, S E(広域特許), S U

最終頁に統く

添付(内容に変更なし)

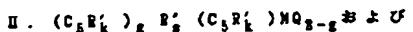
請求の範囲

- エチレンを単独でまたは他のオレフィンと組み合せて重合させる方法であって、エチレンを単独でまたは他のオレフィンと組み合わせて 120℃より高い温度および約 500バール以上の圧力で、シクロベンタジエニル-遷移金属化合物およびアルモキサン化合物を含み、アルモキサン中のアルミニウムのメタロセン中の金属に対する比が 1000:1乃至 0.5:1 の範囲内である触媒と接触させることを含む方法。
- 比が 100:1乃至 1:1 の範囲内にある請求の範囲第1項に記載の方法。
- 比が 50:1乃至 1:1 の範囲内にある請求の範囲第2項に記載の方法。
- 当該圧力が約 500バールより大であり温度が 150℃乃至 300℃の範囲内である請求の範囲第1項に記載の方法。
- 当該圧力が約 500バール乃至約 1500バールの範囲内にある請求の範囲第1項に記載の方法。
- 当該圧力が 550乃至約 1500バールの範囲内にある請求の範囲第5項に記載の方法。
- 温度が 180℃乃至 280℃の範囲内にある請求の範囲第4項に記載の方法。
- 当該遷移金属が元素の周期表のIVおよびV族から成る金属の群から選ばれる請求の範囲第1項に記載の方法。
- 当該シクロベンタジエニル-遷移金属化合物が次の

一般式の 1 つで表わされる請求の範囲第1項に記載の方法:



式中  $C_p$  はシクロベンタジエニル環であり、M は 4b または 5b 族の遷移金属であり、R はヒドロカービル基またはヒドロカルボキシであって 1 乃至 20 の炭素原子を持ち、X はハロゲンであり、そして n は 1 乃至 3 の整数、q は 0 乃至 3 の整数であり、q は 0 乃至 3 の整数であり:



式中  $(C_5R'_1)$  はシクロベンタジエニルまたは置換されたシクロベンタジエニルであって、各  $R'$  は同じか異なるものであって、水素またはアルキル、アルケニル、アリール、アルキルアリール、またはアリールアルキルラジカルのような 1 乃至 20 の炭素原子を含むヒドロカービルラジカル、ケイ素含有ヒドロカービルラジカル、または 2 つの炭素原子が互に結合して  $C_4 - C_6$  環を形成するヒドロカービルラジカルであり、 $R'$  は  $C_1 - C_4$  アルキレンラジカル、ジアルキルゲルマニウムまたはケイ素、あるいはアルキルホスフィンまたはアミンラジカルであって 2 つの  $(C_5R'_1)$  環を架橋しているものであり、Q はアリール、アルキル、アルケニル、アルキルアリールまたはアリールアルキルラジカルのような 1-20 の炭素原子を持つヒドロカービルラジカル、1-20 の炭素原子を持つヒドロカルボキシラジカルまたはハロゲンでありか

つ同じか互に異なっていてよく、Q' は 1 乃至約 20 の炭素原子を持つアルキリデンラジカルであり、n は 0 または 1 であり、m は 0、1 または 2 であり、g が 0 のときは 0 であり、k は g が 1 のとき 4 であり、そして g が 0 のとき k は 5 であって、M は既に定義したとおりである。10. 当該アルモキサンがつぎの式の 1 つで表わされる。請求の範囲第 9 項に記載の方法：

1.  $(R-M-0)_n$  および
2.  $R(R-M-0)_n AR_2$

式中 R は例えばメチル、エチル、プロピル、ブチル、およびペンチルのような  $C_1 - C_5$  のアルキル基であり、そして n は 2 乃至 20 の整数である。

11. 当該遷移金属がチタンおよびジルコニウムから成る金属の割から選ばれる請求の範囲第 10 項に記載の方法。

12. 当該遷移金属がジルコニウムである請求の範囲第 11 項に記載の方法。

13. 当該シクロペンタジエニル化合物が式 1 によって表わされ、そして m が 2、n が 0 であり、そして g が 2 である請求の範囲第 9 項に記載の方法。

14. X が塩素である請求の範囲第 12 項に記載の方法。

15. R がメチルでありそして n が 4 より大であるかとにひとしい請求の範囲第 10 項に記載の方法。

16. シクロペンタジエニル-遷移金属化合物が、ビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムジメチル、ビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ビ

ス(シクロペンタジエニル)チタニウムジクロリド、ビス(メチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ビス(メチルシクロペンタジエニル)チタニウムジクロリド、ビス(ローブチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリルジシクロペンタジエニルジルコニウムジクロリド、ビス(トリメチルシリルシリルジシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリルジシクロペンタジエニルチタニウムジクロリドまたはそれらの混合物の 1 から選ばれる請求の範囲第 9 項に記載の方法。

17. n が 4 であるかそれより大である請求の範囲第 10 項に記載の方法。

#### 摘要(内容に変更なし)

#### 明細書

##### エチレンの高圧、高濃度

本発明は 1988 年 9 月 10 日受理の出願 909,752 の 1 件継続である。本発明はオレフィン重合方法の改良に関する。さらに詳細に述べると本発明は高圧および高圧においてエチレンを単独またはエーオレフィンおよびジーオレフィンのような他のモノマーと組み合わせて重合させる方法に関する。

#### 従来技術の説明

従来、オレフィンの重合用均一触媒系としてビス(シクロペンタジエニル)チタニウムまたはジルコニウムジアルキルのようなある種のメタロセンをアルキルアルミニウム／水助触媒と組み合わせて用いることが提案してきた。例えば：ドイツ特許出願第 2,808,888 号はビス(シクロペンタジエニル)チタニウムジアルキル、トリアルキルアルミニウムおよび水から成る触媒系をエチレンの重合に用いることを開示している；ドイツ特許出願第 2,808,933 号は一般式(シクロペンタジエニル) $_n ZrY_{4-n}$  のジルコニウムメタロセンとトリアルキルアルミニウム助触媒および水から成るエチレン重合触媒系であって、式中 n は 1 乃至 4 の整数、Y は  $R_1 CH_2 AR_2$ 、 $CH_2 CH_2 AR_2$  および  $CH_2 CH(AR_2)_2$  を表わし式中 R はアルキルまたは金属アルキルを表わすものを開示している；欧洲特許出願第 0035242 号は(1)式(シクロペンタジエニル) $_n HeY_{4-n}$  のシクロペンタジ

エニル化合物および(2)アルモキサンから成るハロゲンを含まないテーグラー触媒系の存在のもとにおいてエチレンのポリマーおよびアタクチックプロビレンポリマーを製造する方法を開示しており、式中 n は 1 乃至 4 の整数であり、He は遷移金属、特にジルコニウムであり、そして Y は水素か  $C_1 - C_5$  のアルキルまたは金属アルキル基またはラジカルであってつぎの一般式  $CH_2 AR_2$ 、 $CH_2 CH_2 AR_2$ 、および  $CH_2 CH(AR_2)_2$  を持ち式中 R は  $C_1 - C_5$  のアルキルまたは金属アルキル基を表わす；また米国特許第 4,684,847 号は式  $(Cp)MR^1 R^2 R^3$  で表わされるシクロペンタジエニル化合物、およびトリアルキルアルミニウムまたはジアルキルアルミニウムモノハリドを水と反応させて製造されるアルモキサンならびに充填材とを含む触媒の存在のもとにエチレンを単独または少量の他のエーオレフィンと組み合わせて重合させる低圧法を教示しており、式中 (Cp) はシクロペンタジエニル基を表わし、M はチタン、バナジウム、ジルコニウム、またはハフニウムを表わし、そして  $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$  は各々 1 乃至 6 の炭素原子を持つアルキル基、シクロペンタジエニル基、ハロゲン原子または水素原子である。上記の特許はいずれも、均一触媒系を用いる重合方法は水素に敏感であり、したがってポリマーの分子量を制御する手段となることを教示している。

従来技術においてよく知られているように、シクロペ

ンタジエニル化合物およびアルモキサンを含む触媒系はより従来的なテーグラー型触媒系に比較すると、いくつもの著しい利点を持つ。以後このシクロベンタジエニル化合物をメタロセンまたはメクロセン触媒成分と呼ぶことが多い。例えばシクロベンタジエニル-遷移金属/アルモキサン触媒系、特にシクロベンタジエニル化合物が1以上あるハロゲン原子を含むものはヨーオレフィン特にエチレンの重合において極めて高い活性を示した。さらに、これらの触媒系は比較的高い収率で比較的せまい分子量分布を持つポリマーを製造する。しかし利点に付随して、これらの触媒系に対してはみられたどのような重合条件においても、ポリマー生成物の分子量が同じ条件においてより従来的なテーグラー型触媒を用いて達られるポリマー生成物の分子量より一般的に小であるという事実がある。さらに、シクロベンタジエニル-遷移金属化合物とアルモキサン化合物から成る触媒系を用い、その触媒を使うためにこれまでに試みられた諸条件において比較的高分子量のポリマーが製造することができる一方で、より高温で行なわれる重合が、一般的なプラスチックの用途に有用な至ましい高分子量の生成物ではなくてワックスおよびオリゴマーのような低分子量の生成をもたらす。ドイツ特許出願第2,608,933号および第2,608,868号、欧州公開特許出願第85242号、およびH.シン(Sion)とW.カミンスキ(Kaminsky)によるアドバンシーズインオルガノメタリックケミストリ、

(*Advances in Organometallic Chemistry.*) 18, 99(1980)におけるテーグラーナックカタリシス(Ziegler-Natta Catalysts)、J.ハーヴィグ(Harwig)とW.カミンスキ(Kaminsky)によるポリマーブレチング(Polymer Bulletin)、9, 484(1988)におけるハロゲン-フリー ソルブル テーグラー カタリシス ウィズ メチルアルモキサン アズ カタリスト。(Halogen-Free Soluble Ziegler Catalysts with Methylalumoxane as Catalyst.)などはいずれもポリマー生成物の分子量は、本特許出願の例に記述されているような高い反応温度において、ワックスおよびオリゴマーの水準にまで減少することを示している。

シクロベンタジエニル-遷移金属化合物およびアルモキサン化合物を含む触媒系に関する従来技術の教示に關注する特に大きな問題点は、有用な触媒の生産性を得るためににはメタロセンに対するアルモキサンの比が非常に高くなればならないということである。従来の技術は2500:1およびそれ以上の比を有効であるとして例証しており、そして触媒の生産性の増加はアルモキサン-メタロセン比を増すことによって達成されることを明らかに教示している。例えば、つぎを参照されたい：E.ギアネットィ(Gianetti)らによるJ. J.ボリ。(Poly.)サイ。(Sci.)25, 2117-2183(1985)のホモジネアステーグラーナック カタリシス、IIエチレン ポリメリゼーション バイIVB トランジション メタル コ

ンプレックスズ/メチル アルミノキサン カタリストシステムズ(Homogeneous Ziegler-Natta Catalysts, II Ethylene Polymerization by IVB Transition Metal Complexes / Methyl Aluminoxane Catalyst Systems)。アルモキサンのこのような過剰は樹脂の劣悪な品質と、ポリマー生成物の脱灰にともなう高いコストをもたらす。さらに、アルモキサンが高価であるため重合のコストが過大になる。エルドルケミー(Erdölchemie)のドイツ特許出願公開第8,150,270号は高圧力と高温度において高分子量のポリマー生成物が得られることを実証している。しかし実証された方法は従来の技術で提案されているようにメタロセンに対するアルモキサンの高い比を用いており、そして90乃至250gポリマー/g触媒の範囲の生産性が得られている。

そこで、シクロベンタジエニル-遷移金属化合物およびアルモキサン化合物を含む触媒系によって今までに達成されている多くの利点を保持するとともに高分子量のポリマー生成物の効率的なそして経済的に魅力的な製造、すなわち高い生産性(1000gポリマー/g触媒またはそれ以上)における製造、を可能にする改良された重合方法に対するニーズは明白である。

#### 発明の概要

本発明の方法によって、従来技術による方法の欠点を除くか、少なくとも大幅に減少させながら前述の高分子量のポリマーが得られ、一方このことによってヨーオレ

フィンを単独で、または他の共重合モノマーと組み合わせて重合させる改良された方法が提供されるということが現在判明しているということは属くべきことである。したがって、ヨーオレフィンを単独または他の共重合モノマーと組み合わせて重合および共重合させるための改良された方法を提供することが本発明の目的である。比較的高分子量のポリマー生成物が製造できるような改良された方法を提供することは本発明のもう1つの目的である。シクロベンタジエニル-遷移金属化合物とアルモキサン化合物を含む触媒系の使用に通常關注する利点が保持されているような方法を提供するのとまた本発明のもう1つの目的である。上述のおよびその他の目的と利点が実施例を含めてこれから述べる説明によって明らかになるであろう。

本発明によれば、前述のおよびその他の目的と利点はシクロベンタジエニル-遷移金属化合物およびアルモキサン化合物を含む触媒系の存在のもとに、高い温度と圧力においてエチレンを単独または他のモノマーと組み合わせて重合させることによって達成され、そして他のモノマーとは3-10の炭素原子を持つヨーオレフィン、すなわちブテン-1、ヘキセン-1、オクテン-1、4-メチルブテン-1、デセン-1、およびノルバルキンおよび4-10の炭素原子を持つジーオレフィン、すなわち1,3-ブタジエン、1,4-ヘキサジエン、4-メチル-1、4-ヘキサジエン、5-メチル-1,4-ヘキサジエン、1,7-オクタジエン、エチリ

ジンノルボルネンおよびノルボナジエンのようなものである。後程もっと十分に説明するが、本発明の方法において重要なことは重合温度が約120℃より高いが当該生成物の分解温度以下であることおよび重合圧力が約500パール( $\text{kg}/\text{cm}^2$ )より大であることである。ある与えられた操作条件において製造されるポリマー生成物の分子量が所望値より高い状況においては、水素の使用のような分子量の制御のための業界で知られている手法はいずれも本発明の方法において用いることができる。

#### 発明の詳細な説明

上述のとおり、本発明は、シクロベンタジエニル-遷移金属化合物とアルモキサン化合物を含む触媒の存在のもとに高い温度と圧力においてニチレンを単独で、またはエオレフィンおよびジオレフィンのような他のモノマーと組み合わせて重合させる改良された方法に関する。また上述のとおり、重合はポリマー生成物の融点より高いが当該ポリマー生成物の分解温度より低い温度でそして約500パールにひとしいかより高い圧力において行なわれる。

本発明の方法において、ニチレンは単独でまたは3またはそれ以上の炭素原子を持つエオレフィンまたは4またはそれ以上の炭素原子を持つジオレフィンと、1以上のメタロセンおよびアルモキサンを含む触媒系の存在のもとで重合される。本発明によればオレフィン共重合体、特にエチレンと3-18の炭素原子を持つ高級エオ

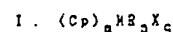
レフィンとの共重合体およびニチレンと4乃至18の炭素原子を持つジオレフィンとの共重合体もまた製造できる。以下に示すように、共重合モノマーの含有率はメタロセン触媒成分の選択及び各種のモノマーの分圧を制御することによって調節できる。

反応生成物の製造に用いられるメタロセンは有機金属の配位化合物であり、それは元素の周期表([59th Edition of Chemistry and Physics, (1975)]の4b族または5b族金属のシクロベンタジエニル誘導体であってモノ、ジおよびトリシクロベンタジエニルおよびそれらの遷移金属誘導体を含む。チタン、ジルコニウム、ハフニウム、およびバナジウムのような4b族および5b族の金属のメタロセンが特に望ましい。メタロセンとともに反応生成物を形成するのに用いられるアルモキサンはそれ自体トリアルキルアルミニウムと水との反応生成物である。

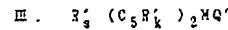
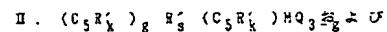
一般的に、本発明の方法は触媒を形成するのに1以上のメタロセン化合物を用いる。上述のとおり、メタロセンはシクロベンタジエニルの金属誘導体である。本発明に基づいて通常用いられるメタロセンは1以上のシクロベンタジエニル環を含有する。金属は4bおよび/または5b族の金属、好ましくはチタン、ジルコニウム、ハフニウム、およびバナジウム、そして最も好ましくはチタンとジル

コニウムから選ばれる。シクロベンタジエニル環は置換されていないかまたは例えばヒドロカービル置換基のような置換基の1またはそれ以上、または例えばトリアルキルシリル置換基のようなその他の置換基を含有してよい。メタロセンは1、2または3個のシクロベンタジエニル環を含有できるが2環が好ましい。

有用なメタロセンはつきの一般式で表わされる：



式中Cpはシクロベンタジエニル環であり、Mは4bまたは5b族の遷移金属であり、Rはヒドロカービル基またはヒドロカルボキシであって1乃至20の炭素原子を持ち、Xはハロゲンであって、nは1乃至3の整数であり、pは0乃至3の整数であり、そしてqは0乃至3の整数である。



式中 $(\text{C}_5\text{R}'_k)$ はシクロベンタジエニルまたは置換されたシクロベンタジエニルであり、各R'は同じか異なる、水素またはアルキル、アルケニル、アリール、アルキルアリール、またはアリールアルキルラジカルのような1乃至20の炭素原子を含有するヒドロカービルラジカル、シリコン含有ヒドロカービルラジカル、または2つの炭素原子が互に結合して $\text{C}_4 - \text{C}_3$ 環を形成するヒドロカービルラジカルであり、R'は $\text{C}_1 - \text{C}_4$ のアルキレンラジカル、ジアルキルゲルマニウムまたはケイ素、ある

いはアルキルホスフィンまたはアミンラジカルであって2つの $(\text{C}_5\text{R}'_k)$ 環を架橋しており、Qはアリール、アルキル、アルケニル、アルキルアリール、またはアリールアルキルラジカルのような1-20の炭素原子を持つヒドロカービルラジカル、1-20の炭素原子を持つヒドロカルボキシラジカル、またはハロゲンであって同じか互に異なってよく、Q'は1乃至約20の炭素原子を持つアルキリデンラジカルであり、sは0または1であり、qは0、1、または2であり、sはqが0のとき0であり、kはqが1のとき4であって、qが0のときkは5であり、そしてMは既に定義したとおりである。ヒドロカービルラジカルの代表例はメチル、エチル、プロピル、ブチル、アミル、イソアミル、ヘキシル、インプロピル、ヘプチル、オクチル、ノニル、デシル、セチル、2-ニチルヘキシル、フニニル、などである。ケイ素含有ヒドロカービルラジカルの代表例はトリメチルシリル、トリエチルシリル、およびトリフェニルシリルである。ハロゲン原子の代表例には塩素、臭素、フッ素およびヨウ素が含まれるがこれらのハロゲン原子の中で塩素が好ましい。代表的なヒドロカルボキシラジカルはメトキシ、ニトキシン、ブトキシ、アミレオキシ、などである。アルキリデンラジカルの代表例はメチリデン、エチリデンおよびブロピリデンである。

式Iで表わされるメタロセンの説明のための例はつきのとおりであるがこれに限定されない：ジアルキルメタ

ロセン例えはビス(シクロベンタジエニル)チタニウムジメチル、ビス(シクロベンタジエニル)チタニウムジフェニル、ビス(シクロベンタジエニル)ジルコニウムジメチル、ビス(シクロベンタジエニル)ジルコニウムジフェニル、ビス(シクロベンタジエニル)ハフニウムジメチルおよびジフェニル、ビス(シクロベンタジエニル)チタニウムジネオベンチル、ビス(シクロベンタジエニル)ジルコニウムジネオベンチル、ビス(シクロベンタジエニル)チタニウムジベンジル、ビス(シクロベンタジエニル)ジルコニウムジベンジル、ビス(シクロベンタジエニル)バナジウムジメチルのようないもの；モノアルキルメタロセン例えはビス(シクロベンタジエニル)チタニウムメチルクロリド、ビス(シクロベンタジエニル)チタニウムニチルクロリド、ビス(シクロベンタジエニル)ジルコニウムメチルクロリド、ビス(シクロベンタジエニル)ジルコニウムエチルクロリド、ビス(シクロベンタジエニル)ジルコニウムフェニルクロリド、ビス(シクロベンタジエニル)チタニウムメチルプロミド、ビス(シクロベンタジエニル)チタニウムエチルヨウジド、ビス(シクロベンタジエニル)チタニウムエチルヨウジドおよびジハリド錯体のようないもの；ジアルキル、トリアルキル、テトラーアルキルおよびベンターアルキルシクロベンタジニルチタニウム化合物例えはビス(1,2-ジメチルシクロベンタジエニル)チタニウムジフェニルまたはジクロリド、ビス(1,2-ジニチルシクロベンタジエニル)チタニウムジフェニルまたはジクロリドおよび他のジハリド錯体のようないもの；ケイ素、ホスフィン、アミンまたは炭素架橋のシクロベンタジニン錯体例えはジメチルシリルシクロベンタジニルチタニウムジフェニルまたはジクロリド、メチルホスフィンジシクロベンタジエニルチタニウムジフェニルまたはジクロリド、メチレンジシクロベンタジエニルチタニウムジフェニルまたはジクロリドのようないものおよびⅡおよびⅢ式によって規定される他の錯体。

本発明に基いて有効に用いられるⅡおよびⅢ式のジルコノセンの説明のための例はつぎのとおりであるがこれに限定されない；ベンタメチルシクロベンタジエニルジルコニウムトリクロリド、ベンタエチルシクロベンタジニルジルコニウムトリクロリド、アルキル置換シクロベンタジエン例えはビス(エチルシクロベンタジエニル)ジルコニウムジメチル、ビス(ヨーフェニルプロピルシクロベンタジエニル)ジルコニウムジメチル、ビス(メチルシクロベンタジエニル)ジルコニウムジメチル、ビ

タジエニル)ジルコニウムメチルプロミド、ビス(シクロベンタジエニル)ジルコニウムメチルヨウジド、ビス(シクロベンタジエニル)ジルコニウムエチルプロミド、ビス(シクロベンタジエニル)ジルコニウムエチルヨウジド、ビス(シクロベンタジエニル)ジルコニウムフェニルプロミド、ビス(シクロベンタジエニル)ジルコニウムフェニルヨウジドのようなもの；トリアルキルメタロセン例えはシクロベンタジエニルチタニウムトリメチル、シクロベンタジエニルジルコニウムトリフェニル、シクロベンタジエニルハフニウムトリフェニル、シクロベンタジエニルハフニウムトリネオベンチル、およびシクロベンタジエニルハフニウムトリメチルのようないもの。

本発明に基いて有効に使用されるⅡおよびⅢのメタロセンの説明のための例はつぎのとおりであるがこれに限定されない；モノシクロベンタジエニルチタニウムトリクロリド、ベンタメチルシクロベンタジエニルチタニウムトリクロリド、ベンタエチルシクロベンタジエニルチタニウムトリクロリド、ビス(ベンタメチルシクロベンタジエニル)チタニウムジフェニル、式ビス(シクロベンタジエニル)チタニウム-CH<sub>2</sub>で置換されるカルベンおよびこの式の誘導体例えはビス(シクロベンタジエニル)Ti-CH<sub>2</sub>-Al(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>、(Cp<sub>2</sub>TiCH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>、Cp<sub>2</sub>TiCH<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>、Cp<sub>2</sub>Ti-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>などのようないもの；置換されたビス

ス(n-ブチルシクロベンタジエニル)ジルコニウムジメチル、ビス(シクロヘキシルメチルシクロベンタジエニル)ジルコニウムジメチル、ビス(n-オクチルシクロベンタジエニル)ジルコニウムジメチル、および上記のハロアルキルおよびジハリド錯体のようないもの；ジアルキル、トリアルキル、テトラーアルキルおよびベンターアルキルシクロベンタジエン例えはビス(ベンタメチルシクロベンタジエニル)ジルコニウムジフェニル、ビス(ベンタメチルシクロベンタジエニル)ジルコニウムジメチル、ビス(1,2-ジメチルシクロベンタジエニル)ジルコニウムジメチルおよび上記のモノおよびジハリド錯体のようないもの；ケイ素、リン、および炭素架橋のシクロベンタジニン錯体例えはジメチルシリルジシクロベンタジニルジルコニウムジメチル、メチルハリドまたはジハリド、およびメチレンジシクロベンタジエニルジルコニウムジメチル、メチルハリドまたはジハリドのようないもの。モノ、ジおよびトリーサリル置換シクロベンタジエニル化合物例えはビス(トリメチルシリルシクロベンタジエニル)ジルコニウムジクロリドおよびジメチル、ビス(1,3-ジ-トリメチルシリルシクロベンタジエニル)ジルコニウムジクロリドおよびジメチルおよびビス(1,2,4-トリートリメチルシリルシクロベンタジエニル)ジルコニウムジクロリドおよびジメチル。式Cp<sub>2</sub>Zr-CH<sub>2</sub>P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>によって置換されるカルベンおよびCp<sub>2</sub>ZrCH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>のようないこれらの化合物の誘導体。

ビス(シクロベンタジエニル)ハフニウムジクロリド、ビス(シクロベンタジエニル)ハフニウムジメチル、ビス(シクロベンタジエニル)バナジウムジクロリドなどはその他のメタロセンの説明例である。

好みのメタロセンのいくつかはつぎのとおりである: ビス(シクロベンタジエニル)ジルコニウムジメチル、ビス(シクロベンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ビス(シクロベンタジエニル)チタニウムジクロリド、ビス(メチルシクロベンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ビス(メチルシクロベンタジエニル)チタニウムジクロリド、ビス(ローブチルシクロベンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリルジシクロベンタジエニルジルコニウムジクロリド、ビス(トリメチルシリルシクロベンタジエニル)ジルコニウムジクロリドおよびジメチルシリルジシクロベンタジエニルチタニウムジクロリド。

本発明の方法において有用なアルモキサン化合物は液式でも線状でもよい。液式アルモキサンは一般式  $(R-Al-O)_n$  で表わされ線状アルモキサンは一般式  $R(R-Al-O)_n Al R_2$  で表わされる。一般式において R は例えばメチル、エチル、プロピル、ブチルおよびペンチルのような  $C_1 - C_5$  のアルキル基であり、そして n は 1 乃至約 20 の整数である。R がメチルであって n が約 4 であるのが最も好み。一般的に、例えばトリメチルアルミニウムと水から、アルモキサンを製造するとき、線状

と環式の化合物の混合物が得られる。

アルモキサンは各種の方法で製造される。好みのものはそれらが水を例えればトリメチルアルミニウムのようなトリアルキルアルミニウムの、トルエンまたは脂肪族炭化水素のような適切な有機溶剤中の、溶液と接触させて造られることである。例えば、アルキルアルミニウムが湿り溶剤の形になっている水で処理される。別の方法においては、トリメチルアルミニウムのようなアルキルアルミニウムを水和硫酸または硫酸第 1 鉄のような水和塩と接触させ得るのが好み。アルモキサンが水和硫酸第 1 鉄の存在のもとに造られるのが好み。この方法は、トリメチルアルミニウムの例えればトルエン中の稀薄溶液を一般式  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$  によって代表される硫酸第 1 鉄で処理することを含む。硫酸第 1 鉄のトリメチルアルミニウムに対する比は 5 乃至 7 モルのトリメチルアルミニウムに対し約 1 モルの硫酸第 1 鉄であるのが好み。反応はメタンの発生によって証明される。

アルモキサン中のアルミニウムのメタロセン中の金属に対する比は通常約 0.5:1 乃至約 1000:1、そして至ましくは約 1:1 乃至約 100:1 の範囲内で用いることができる。好みのものは、その比が 50:1 乃至約 5:1 の範囲内にありそして 20:1 乃至 5:1 であるのが最も好み。本発明によれば、高温において重合するときに高分子量の生成物を製造できるだけでなく、アルモキサン-メタロセンの比が約 5:1 まで減少するにつれて、増大する生産性

を得ることもできるということが発見されている。

触媒系の製造に用いられる溶剤は不活性の炭化水素であって特に触媒系に関して不活性な炭化水素である。このような溶剤は良く知られており、その中には例えばイソブタン、ブタン、ベンタン、ヘキサン、ヘブタン、オクタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、トルエン、キシレンなどが含まれる。

本発明によれば、比較的高温において高分子量のポリマーを製造できるから温度は、従来技術のメタロセン/アルモキサン触媒の場合のような制約的パラメータとなるない。したがって本書に述べる触媒系は広い範囲の温度と圧力にわたり溶液中でオレフィンを重合するのに適している。しかし上述のとおり、温度は約 150°C 以上および 350°C までであるが当該ポリマー生成物の分解温度、一般的に約 310°C 乃至約 325°C 以下、であるのが好み。重合を約 180°C 乃至約 280°C の範囲内の温度で完了させるのが好み。また上述のとおり、重合を約 500 バールより高压において、そして一般的に約 500 バール乃至約 3500 バール範囲内の圧力において完了させる。重合を約 800 バール乃至約 1500 バールの範囲内の圧力で完了させるのが好み。

重合および触媒の失活の後、生成物ポリマーは本界においてよく知られた方法によって回収できる。過剰の反応物をポリマーから急速蒸発させる、そして得られたポリマーを水中に押出し、切断してペレットまたは他の適

切な形の粉粒物にしてもよい。顔料、酸化防止剤および着色において知られているその他の添加物がポリマーに加えてもよい。

本発明により得られるポリマー生成物は約 10,000 乃至約 1,500,000 そして好みの 80,000 乃至約 1,000,000 の範囲内の重量平均分子量を持つ。M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub> として表わされる多分散性(分子量分布)は一般的に 1.5 乃至 3.0 である。ポリマーは、重合中に水素が用いられないとき過剰末端不飽和を含有できる。2 またはそれ以上の金属シクロベンタジエニルをアルモキサンと組み合わせて用いることによって広い M<sub>w</sub> が得られる。そしてこれは、プロセス アンド カタリスト フォア プロデューシング ポリニチレン ハビング ア ブロード モレキュラー ウェイト ディストリビューション (Process and Catalyst for Producing Polyethylene having a Broad Molecular Weight Distribution) と題する米国特許出願番号第 4,530,914 号に開示されている。本発明の方法によって製造されるポリマーを加工してニチレンの単一重合体およびエチレンと高级のオレフィンとの共重合体に対して知られているような多種多様の製品にすることができる。

#### 実施例

以下の実施例において用いたアルモキサンを製造するには、13.1 重量パーセントのトリメチルアルミニウム (TMA) トルエン溶液を 1 リットル収容する 2 リットルの

九底フラスコをはげしく搅拌しながらこれに2時間にわたって16.5グラムの硫酸第1鉄7水塩を4当分割して加えた。窒素等圧気のもとにこのフラスコを50°Cに保持した。発生するメタンを過続的に排気した。硫酸第1鉄7水塩の添加終了後、フラスコを5時間、過続的に搅拌し、80°Cの温度に保持した。反応混合物を室温まで冷却しそして沈降させた。アルモキサンを含有する清澄な溶液をデカンテーションによって不溶性の固体から分離した。

ウォーターズ アソシエイテズ (Waters Associates) モデル No. 150C の GPC (ゲル渗透クロマトグラフィー) を用いて分子量を決定した。ポリマーのサンプルを高濃度のトリクロロベンゼンに溶解し沪過して測定を行なった。パークスニルマー社 (Perkin Elmer, Inc.) 製のスチラゲル (stirrable) カラムを用い、流量1.0 ml/分のトリクロロベンゼンを用い 145°Cで GPC 試験を行なった。3.1% 溶液 (300マイクロリットルのトリクロロベンゼン溶液) を注入した、そしてサンプルは2回試験された。積分パラメータをヒューレーパッカード (Hewlett-Packard) データモジュールを用いて得た。

#### 実施例 1

本例においては、チーグラー重合反応を2500バールまでの圧力と300°Cまでの温度で行なうように装備された1000ccの開型オートクレーブ反応搅拌容器を用いた。反応装置には温度と圧力を連続的に測定するための温度計と圧力変換器、および精製され、圧縮されたエチレン、

いる。

#### 実施例 2

本例において、実施例1において用いた手順をくり返した。ただしわずか0.030 gのビス (n-ブチルシクロベニタジニル) ジルコニウムを10ccのメチルアルモキサン溶液と混合した点が異なった。収量は0.72gのポリエチレンであってその重量平均分子量は185,000であり、多分散性は1.9であって密度は0.959 g/ccであった。

#### 実施例 3

本例において、実施例2において用いた手順をくり返した。ただしオートクレーブを150°Cでなく230°Cの温度まで加熱した点が異なった。収量は1.71gのポリエチレンであって、その重量平均分子量は114,000であり、多分散性は2.0 そして密度は0.959 g/ccであった。

#### 実施例 4

本例において、実施例2の手順をくり返した。ただしエチレンの添加の前にエチレンに対し10.0モル%の1-オクテンをシリジンを用いてオートクレーブ内に注入した。収量は0.25gのエチレン/オクテン共重合体であってその重量平均分子量は182,000であり、多分散性は1.3であり、密度は0.945 g/ccであった。

#### 実施例 5

本例において、実施例4の手順をくり返した。ただしエチレンの添加の前に、実施例4において用いた10.0モル%のかわりにエチレンに対して5.0モル%の1-オクテ

ン、水素および必要な共重合モノマーを供給するための設備が装備されていた。予め計量された容積の触媒を迅速に導入するための装置および反応器の内容物を迅速に排気し、そしてポリマー生成物を収めるための装置もまた反応装置の一部であった。本例において、溶剤を添加することなく純粋なエチレン中において、重合を行なった。この実施例において、低圧のニチレンを含有する清浄された反応器の温度を所望の反応温度である 150°Cに調節した。0.180 gの固体上ビス (n-ブチルシクロベニタジニル) ジルコニウムジクロリドを10.0ccの0.8Mメチルアルモキサントルニン溶液と不活性等圧気中で混合して触媒溶液を調製した。この触媒溶液の0.40cc部分を低圧の窒素によって、25°Cに保たれている定容瓶注入管に移した。この実験の間、エチレンをオートクレーブ内に圧入して容器の全圧を1500バールにした。反応器の内容物を1分間1000rpmで搅拌した後、触媒溶液の全部を、搅拌されている反応器に過剰の圧力を用いて、急速に注入した。温度と圧力の変化を過続的に 120秒間記録した後、内容物を迅速に排出しポリマーを取得した。反応器をキシレンで洗浄し内部に残っているポリマーを集め、そしてすべてのポリマーを真空中で乾燥させた。収量は3.54gのポリエチレンであり、その重量平均分子量は131,000であり多分散性は1.8であって密度は0.955 g/ccであった。本例および以下の実施例2-25に用いられた条件ならびに得られた結果を1表にまとめて

いる。

実施例 2

本例において、実施例1において用いた手順をくり返した。ただしわずか0.030 gのビス (n-ブチルシクロベニタジニル) ジルコニウムを10ccのメチルアルモキサン溶液と混合した点が異なった収量は0.72gのポリエチレンであってその重量平均分子量は185,000であり、多分散性は1.9であって密度は0.959 g/ccであった。

#### 実施例 3

本例において、実施例1の手順をくり返した。ただしオートクレーブを150°Cでなく200°Cまで加熱し、ビス (n-ブチルシクロベニタジニル) ジルコニウムジクロリドを10ccの溶液に0.180 g加えるのではなく0.440 gを丁度1ccの0.8Mメチルアルモキサン溶液に加えそして9.0ccのトルニンを触媒混合物に加えた。再び、0.40ccのこの触媒混合物 (全容積10cc) を触媒注入管に移した。収量は5.1 gのポリエチレンであってその重量平均分子量は119,000であり多分散性は2.1であって密度は0.958 g/ccであった。

#### 実施例 4

本例において、実施例1の手順をくり返した。ただし1.0ccではなく2.0ccの0.8Mメチルアルモキサン溶液を用い、そして9.0ccではなくわずか8.0ccのトルニンを触媒混合物に加えた。収量は7.53gのポリエチレンであってその重量平均分子量は93,000であり、多分散性は1.3であって密度は0.957 g/ccであった。

#### 実施例 5

本例において、実施例1の手順をくり返した。ただしオートクレーブを150°Cでなく200°Cまで加熱し、そし

て実施例 1 におけるように 0.180 g でなくわずか 0.110 g のビス (α-ブチルシクロヘンタジニル) ジルコニウムジクロリドを用いた。収量は 3.70 g のポリエチレンであって、その重量平均分子量は 100,000 であり、多分散性は 2.0 であり密度は 0.958 g/cc であった。

#### 実施例 9

本例において、実施例 8 の手順をくり返した。ただし公称保持時間を 120 秒ではなく 40 秒とした。収量は 3.41 g のポリエチレンであって重量平均分子量は 98,000 であり、多分散性は 1.9 であり密度は 0.958 g/cc であった。

#### 実施例 10

本例において、実施例 8 の手順をくり返した。ただし公称保持時間を 120 秒ではなく 20 秒とした。収量は 2.72 g のポリエチレンであって重量平均分子量は 94,200 であり、多分散性は 1.8 であって密度は 0.959 g/cc であった。

#### 実施例 11

本例において、実施例 8 の手順をくり返した。ただし実施例 8 における 10cc ではなくわずか 5.0cc の 0.8 M メチルアルモキサン溶液を用い、そして 5cc のトルエンを触媒混合物に加えた。収量は 4.00 g のポリエチレンであってその重量平均分子量は 103,000 であり、多分散性は 2.0 であり密度は 0.959 g/cc であった。

#### 実施例 12

本例において、実施例 8 の手順をくり返した。ただし

公称保持時間を 120 秒でなく 40 秒とした。収量は 2.87 g のポリエチレンであってその重量平均分子量は 103,000 であって、多分散性は 2.2 であり密度は 0.959 g/cc であった。

#### 実施例 13

本例において、実施例 5 の手順をくり返した。ただし公称保持時間は実施例 6 において用いられた 120 秒でなく 20 秒とした。収量は 1.61 g のポリエチレンであってその重量平均分子量は 125,000 であり、多分散性は 2.1 、そして密度は 0.957 g/cc であった。

#### 実施例 14

本例において、実施例 8 の手順をくり返した。ただしオートクレーブを実施例 8 において用いられた 200°C でなくわずか 180°C に加熱し、そしてエチレン圧力を 1500 パールから 1000 パールに減じた。収量は 4.00 g のポリエチレンであって、その重量平均分子量は 106,000 であり、多分散性は 2.1 そして密度は 0.958 g/cc であった。

#### 実施例 15

本例において、実施例 6 の手順をくり返した。ただし実施例 6 において用いられた 1.0cc ではなくわずか 0.25cc の 0.8 M メチルアルモキサン溶液を用い、そして実施例 6 において用いられた 9.0cc ではなく 8.75cc のトルエンを触媒混合物に加えた。収量は 1.09 g のポリエチレンであり、その重量平均分子量は 129,000 であり、多分散性は 2.2 であって密度は 0.959 g/cc であった。

#### 実施例 16

本例において、実施例 6 の手順をくり返した。ただし実施例 6 において用いられた 1.0cc ではなくわずか 0.5cc の 0.8 M メチルアルモキサン溶液を用い、そして実施例 6 において加えられた 9.0cc ではなく 8.5cc のトルエンを触媒混合物に加えた。収量は 3.18 g のポリエチレンであってその重量平均分子量は 112,000 であり多分散性は 2.2 であって密度は 0.958 g/cc であった。

#### 実施例 17

本例において、実施例 6 の手順をくり返した。収量は 3.80 g のポリエチレンであって、その重量平均分子量は 98,000 であり、多分散性は 1.8 であって密度は 0.959 g/cc であった。

#### 実施例 18

本例において、実施例 8 の手順をくり返した。ただしエチレンの圧力を 1500 パールから 500 パールに減じた。収量は 2.97 g のポリエチレンであってその重量平均分子量は 100,000 であり、多分散性は 2.1 であって密度は 0.958 g/cc であった。

#### 実施例 19

本例において、実施例 8 の手順をくり返した。ただしエチレンの圧力を 1500 パールから 1000 パールに減じた。収量は 3.70 g のポリエチレンであって、その重量平均分子量は 112,000 であり、多分散性は 2.2 であって密度は 0.957 g/cc であった。

## I 2

実施例	T (°C)	固体 <sup>1</sup> (mg)	Al溶液 <sup>2</sup> (cc)	トルエン (cc)	Al/H (モル)	共重合モノマー (種類、モル%)	水 (パール)	Pt (パール) <sup>3</sup>	時間 (sec)	収量 (g)	MW	MWD	密度 (g/cc)	
1	150	0.180	10.0	0	17.960	—	0	1500	120	3.54	131.000	1.8	0.955	
2	150	0.090	10.0	0	35.910	—	0	1500	120	0.72	185.000	1.9	0.959	
3	230	0.090	10.0	0	35.910	—	0	1500	120	1.71	114.000	2.0	0.959	
4	150	0.090	10.0	0	35.910	1-オクテン 1-オクテン	10.0 5.0	1500	120	0.25	182.000	1.9	0.945	
5	150	0.180	10.0	0	17.960	—	0	1500	120	13.1	202.000	1.9	0.950	
6	200	0.440	1.0	9.0	740	—	0	1500	120	5.13	119.000	2.4	0.958	
7	200	0.440	2.0	8.0	1.470	—	0	1500	120	7.53	98.000	1.9	0.957	
8	200	0.110	10.0	0	29.390	—	0	1500	120	3.70	100.000	2.0	0.958	
9	200	0.110	10.0	0	29.390	—	0	1500	40	3.41	96.000	1.9	0.958	
10	200	0.110	10.0	0	29.390	—	0	1500	20	2.72	94.200	1.9	0.958	
11	200	0.110	5.0	5.0	14.590	—	0	1500	120	4.00	103.000	2.0	0.958	
12	200	0.440	1.0	9.0	740	—	0	1500	40	2.87	103.000	2.2	0.958	
13	200	0.440	1.0	9.0	740	—	0	1500	20	1.81	125.000	2.1	0.957	
14	180	0.110	10.0	0	29.390	—	0	1000	120	4.00	106.000	2.1	0.958	
15	200	0.440	0.25	9.75	190	—	0	1500	120	1.09	129.000	2.2	0.958	
16	200	0.440	0.50	9.50	370	—	0	1500	120	3.18	112.000	2.2	0.958	
17	200	0.440	1.0	9.0	740	—	0	1500	120	5.60	98.000	1.9	0.958	
18	200	0.110	10.0	0	29.390	—	0	500	120	2.97	100.000	2.1	0.958	
19	200	0.110	10.0	0	29.390	—	0	1000	120	5.70	112.000	2.2	0.957	
20	200	0.110	10.0	0	29.390	—	3.6	1500	120	4.90	15.000	2.3	0.961	
21	200	0.110	10.0	0	29.390	—	32.0	1500	120	7.93	4.000	2.9	0.965	
22	200	0.110	10.0	0	29.390	1-ヘキセン	20.0	0	1500	120	4.78	85.000	2.3	0.943
23	200	0.110	10.0	0	29.390	1-ヘキセン	20.0	0	1500	120	4.93	76.000	2.1	0.939
24	200	0.110	10.0	0	29.390	1,4-ヘキサジエン	20.0	0	1500	120	4.71	86.400	2.1	0.945
25	200	0.110	10.0	0	29.390	1,4-ヘキサジエン	50.0	0	1500	120	5.53	83.400	2.2	0.940

1. ビス(α-ブチルシクロヘキサジエニル)ジルコニウムクロリド
2. トルエンに溶解された、メチルアルモキサンとしての0.5M/4のアルミニウム
3. Ptは反応器の全圧にひとしい

## 実施例 20

本例において、実施例 8 の手順をくり返した。ただし水素を9.6 パールの分圧においてエチレンとともにオートクレープに導入した。収量は4.90gのポリエチレンであって重量平均分子量は15,000であり、その多分散性は2.3、そして密度は0.981であった。

## 実施例 21

本例において、実施例 8 の手順をくり返した。ただし水素を32パールの分圧においてエチレンとともにオートクレープに導入した。収量は7.93gのポリエチレンであってその重量平均分子量は4,000であり多分散性は2.9そして密度は0.985 g/cc であった。

## 実施例 22

本例において、実施例 8 の手順をくり返した。ただしニチレンに対し20.0モル%の1-ヘキセンをニチシンの添加の前にシリジを用いてオートクレープに注入した。収量はエチレン/ヘキセン共重合体4.18gであってその重量平均分子量は85,000であり、多分散性は2.3であり密度は0.943 g/cc であった。

## 実施例 23

本例において、実施例 22 の手順をくり返した。ただし実施例 22において用いた20.0モル%の1-ヘキセンでなくニチレンに対し50.0モル%の1-ヘキセンを用いた。収量はエチレン/ヘキセン共重合体4.93gであって、その重量平均分子量は76,000で、その多分散性は2.1であり密

度は0.933 g/cc であった。

## 実施例 24

本例において、実施例 22 の手順をくり返した。ただし実施例 22で用いられた1-ヘキセンの代わりに1,4-ヘキサジエンを用いた。収量はエチレン/ヘキサジエン共重合体4.71g でありその重量平均分子量は89,400であり、多分散性は2.1 であって、密度は0.945 g/cc であった。

## 実施例 25

本例において、実施例 24 の手順をくり返した。ただし実施例 24で用いられた20.0モル%の1,4-ヘキサジエンの代わりにニチレンに対し50.0モル%の1,4-ヘキサジエンを用いた。収量はエチレン/ヘキサジエン共重合体5.53 g であってその重量平均分子量は83,400であり、多分散性は2.2 であって密度は0.940 g/cc であった。

## 実施例 26

本例において、2500パールまでの圧力、そして300°Cまでの温度において連続式チーダー重合反応を行なわせるように装置されている、搅拌機付き1000cc耐熱オートクレープ反応容器を用いた。反応装置には温度と圧力を連続的に測定するための温度計と圧力変換器が設けられており、そして精製されたエチレン、水素、および1-ヘキセンを連続的に供給するための装置が設けられていた。油媒溶液の計測流量を絶続的に導入するための装置および急速排気し、そして反応を止め、そしてポリマー生成物を集めための装置も反応装置の一部であつ

### 特表平1-503788(10)

た。本例において、1-ヘキセンに対するエチレンのモル比1.0で溶剤の添加を行なわずに重合を行なった。本例において、エチレンと1-ヘキセンを含有する洗浄にされた反応器の温度を所望の反応温度である180℃に調節した。触媒溶液をつぎのようにして調製した、すなわち422.8gの固体のビス(α-ブチルシクロベンタジニル)ジルコニウムジクロリドを1リットルの0.8Mメチルアルモキサン溶液と10リットルのトルエン中において不活性ガス圧気のもとで混合した。この触媒溶液を連続的に高圧ポンプによって反応器の中に980cc/時間の速度で供給した。その結果、反応器内の温度が180℃になった。この実験の間、ニチレンと1-ヘキサンを50kg/時間の質量速度で全圧1000パールのオートクレーブ内に圧入した。反応器の内容物を1000rpmで攪拌した。ポリマー生成物の収量はエチレン-1-ヘキセン共重合体2.9kg/時間であって、その質量平均分子量は51,718であり、多分散性は2.3、そして密度は0.9244g/ccであった。本例および以下の実施例27-41において用いた条件、ならびに得られた結果を表にまとめた。1図は、従来技術の教示に反してA2-メタロセン比を減すことによって生産性が増すことを明らかに実証する。

#### 実施例27

本例において、実施例26に用いられた手順をくり返した。ただし実施例26のメタロセンの代わりにわずかに418.4gの架橋された(ジメチルシリルジシクロベンタ

分散性は2.1であって密度は0.9283g/ccであった。

#### 実施例31

本例において、実施例29の手順をくり返した。ただしオートクレーブを全圧2000パールまで加圧した。収量はエチレン-1-ヘキセン共重合体2.8kg/時間であって、その質量平均分子量は51,500であり、その多分散性は2.1であって密度は0.9262g/ccであった。

#### 実施例32

本例において、実施例29の手順をくり返した。ただし2500パールの全圧を用いた。収量はエチレン-1-ヘキセン共重合体2.9kg/時間であって、質量平均分子量は50,200であって、その多分散性は2.0、そして密度は0.9243g/ccであった。

#### 実施例33

本例において、実施例26の手順をくり返した。ただし834.3gのビス(α-ブチルシクロベンタジニル)ジルコニウムジクロリド、0.50リットルのメチルアルモキサン溶液および15.0リットルのトルエンを触媒調製に用いた。2000パールの全圧を用いた。収量はエチレン-1-ヘキセン共重合体2.5kg/時間であって、その質量平均分子量は73,200であり、その多分散性は2.0であって、密度は0.9291g/ccであった。

#### 実施例34

本例において、実施例33の手順をくり返した。ただし2500パールの全圧を用いた。収量はエチレン-1-ヘキセ

ンジニル)ジルコニウムを用いた。収量はニチレン-1-ヘキセン共重合体3.3kg/時間であって、その質量平均分子量は11,200であり、多分散性は3.9であって、そして密度は0.9361g/ccであった。

#### 実施例28

本例において、実施例23に用いられた手順をくり返した。ただし実施例26のメタロセンの代わりに456.3gのビス(シクロベンタジエニル)ジルコニウムジクロリドを用いた。収量はニチレン-1-ヘキセン共重合体3.1kg/時間であって、その質量平均分子量は37,380であり、その多分散性は2.1であって、そして密度は0.9312g/ccであった。

#### 実施例29

本例において、実施例28の手順をくり返した。ただし全圧を1500パールまで増した。収量はエチレン-1-ヘキセン共重合体2.9kg/時間であり、その質量平均分子量は43,881であり、その多分散性は2.1であって、そして密度は0.9282g/ccであった。

#### 実施例30

本例において、実施例29の手順をくり返した。ただし触媒を調製するのに444.8gのビス(シクロベンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、0.25リットルのメチルアルモキサン溶液および5.0リットルのトルエンを用いた。収量はエチレン-1-ヘキセン共重合体2.8kg/時間であって、その質量平均分子量は48,077であり、その多

分散性は2.9kg/時間であり、その質量平均分子量は77,200であり、その多分散性は1.9であって密度は0.9180g/ccであった。

#### 実施例35

本例において、実施例34の手順をくり返した。ただしニチレンに対する1-ヘキセンのモル比を1.0でなく1.6とした。収量はニチレン-1-ヘキセン共重合体3.0kg/時間であって、その質量平均分子量は59,400であり、その多分散性は1.9であって密度は0.9084g/ccであった。

#### 実施例36

本例において、実施例34の手順をくり返した。ただし180℃でなく170℃の温度を用いた。収量はニチレン-1-ヘキセン共重合体1.9kg/時間であって、その質量平均分子量は72,900であり、その多分散性は1.3であって密度は0.9167g/ccであった。

## II-5

実施例	T (°C)	固体 <sup>1</sup> (kg)	Al (リットル)	Al/H (モル)	全容積 (リットル)	触媒溶液 供給速度 (cc/hr)	共重合モノマー (種類、モル%)	水素 (バル)	Pt (バル) <sup>3</sup>	測定時間 (sec)	収量 (kg/hr)	MW	MWD	密度 (g/cc)
26	180	422.5	1.0	780	10.0	660	1-ヘキセン 50.0	0	1000	50	2.9	57.718	2.3	0.9244
27	180	416.4	1.0	670	10.0	1500	1-ヘキセン 50.0	0	1000	50	3.3	11.200	3.9	0.9361
28	180	456.3	1.0	510	10.0	970	1-ヘキセン 50.0	0	1000	50	3.1	37.400	2.1	0.9312
29	180	456.3	1.0	510	10.0	700	1-ヘキセン 50.0	0	1500	50	2.9	43.600	2.1	0.9282
30	180	444.8	0.25	131	5.0	740	1-ヘキセン 50.0	0	1500	50	2.8	46.100	2.1	0.9283
31	180	853.3	0.50	135	10.0	540	1-ヘキセン 50.0	0	2000	50	2.5	51.500	2.1	0.9262
32	180	853.3	0.50	135	10.0	500	1-ヘキセン 50.0	0	2500	50	2.9	50.200	2.0	0.9243
33	180	804.3	0.50	200	15.0	430	1-ヘキセン 50.0	0	2000	50	2.5	76.200	2.0	0.9201
34	180	804.3	0.50	200	15.0	440	1-ヘキセン 50.0	0	2500	50	2.9	77.200	1.9	0.9180
35	180	804.3	0.50	200	15.0	510	1-ヘキセン 61.5	0	2500	50	3.0	59.400	1.9	0.9044
36	170	804.3	0.50	200	15.0	380	1-ヘキセン 61.5	0	2500	50	1.9	72.800	1.8	0.9107
37	170	857.8	0.50	188	15.0	440	1-ヘキセン 61.5	0	2500	50	3.0	73.200	1.9	0.9055
38	170	873.9	0.50	185	15.0	680	1-ヘキセン 66.7	0	2500	50	3.7	54.100	1.9	0.9000
39	170	2458.4	0.30	39	15.0	1047	1-ヘキセン 66.7	0	2500	50	4.0	54.200	2.0	0.9028
40	170	2443.4	0.12	16	10.0	1020	1-ヘキセン 66.7	0	2500	50	3.9	55.200	2.0	0.9045
41	170	4714.2	0.85	40	10.0	3700	1-ヘキセン 61.5	0	2500	50	2.6	30.100	2.4	0.9241

1. 実施例において示されたとうりの還移金属メタロセン

2. トルエン中に溶解された、メチルアルモキサンとして0.1M/ 2のアルミニウム

3. Ptは反応器の全圧にひどい

## 実施例37

本例において、実施例36の手順をくりかえした。ただし触媒の調製に 857.8kg のビス (n-ブチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリドを用いた。収量はニチレン -1-ヘキセン共重合体 3.0 kg / 時間であって、その重量平均分子量は 73.200 であり、多分散性は 1.9 であり密度は 0.9055 g / cc であった。

## 実施例38

本例において、実施例36の手順をくり返した。ただし触媒の調製に 873.9kg のビス (n-ブチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリドを用い、そしてエチレンに対する1-ヘキセンのモル比を 1.6 でなく 2.0 とした。収量はニチレン -1-ヘキセン共重合体 3.7 kg / 時間であって、その重量平均分子量は 54.100 であり、多分散性は 1.9 であって密度は 0.9000 g / cc であった。

## 実施例39

本例において、実施例38の手順をくり返した。ただし触媒を調製するに 2453.4kg のビス (n-ブチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、0.30リットルのメチルアルモキサン溶液および15.0リットルのトルエンを混合した。収量はニチレン -1-ヘキセン共重合体 4.0 kg / 時間であって、その重量平均分子量は 54.200 であり多分散性は 1.9 であって、密度は 0.9023 g / cc であった。

## 実施例40

本例において、実施例38の手順をくり返した。ただし触媒の調製には 2443.4kg のビス (n-ブチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、0.12リットルのメチルアルモキサン溶液および10.0リットルのトルエンを混合した。収量はエチレン -1-ヘキセン共重合体 3.9 kg / 時間であって重量平均分子量は 55.200 であり、多分散性は 2.0 であって密度は 0.9045 g / cc であった。

## 実施例41

本例において、実施例36の手順をくり返した。ただし触媒の調製には4714.2kgのビス(メチルシクロヘキサジエニル)チタニウムジクロリド、0.85リットルのメチルアルモキケン溶液および10.0リットルのトルニンを混合した。収量はエチレン-1-ヘキセン共重合体2.6kg/時間であってその重量平均分子量は30,100であって、多分散性は2.4であり密度は0.9241g/ccであった。

Ⅲ表はAl/M比と生産性の関係を示す。

諸例によれば比較的低いAl/M比の触媒系を用いることによって高圧と高温において高分子量のポリマー生成物が1000およびそれ以上の生産性において製造できる。

本発明はその特定の実施形態を参照して説明し例証してきたが業界における通常の熟練者はこの発明はここに必ずしも示されていない種々のものに役に立つと考えるであろう。そこで、この理由のために、発明の真の範囲を決定する目的のために添付の請求の範囲のみを参照すべきである。

実施例番号	Al/M(モル)	生産性(gポリマー/g触媒)
1	17680	190
2	35510	38
3	35910	92
4	35910	13
5	17950	705
6	740	2750
7	1470	2030
8	29390	200
9	29390	185
10	29390	150
11	14690	430
12	740	1550
13	740	870
14	29390	215
15	190	2350
16	370	3425
17	740	3020
18	29390	160
19	29390	310
20	29390	250
21	29390	425
22	29390	260
23	29390	265
24	29390	255
25	29390	300
26	780	940
27	870	470
28	510	850
29	510	885
30	131	1574
31	135	2000
32	135	2400
33	200	3630
34	200	4120
35	200	3665
36	200	3320
37	188	4280
38	185	3520
39	39	3522
40	16	4800

補正書の写し(原訳文)提出書(特許法第184条の8)

## 生産性 VS Al/M 比

平成1年3月17日

特許庁長官 古田文段 職

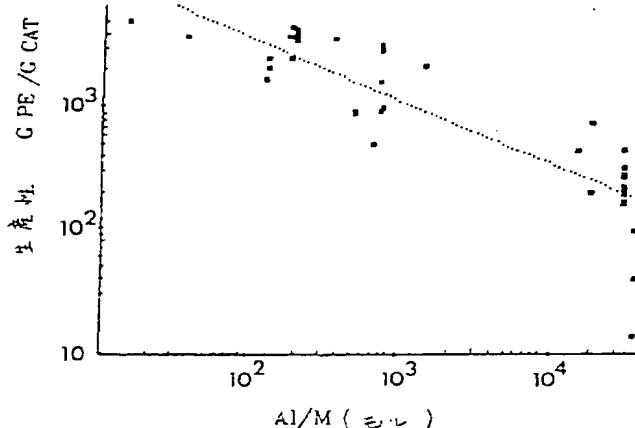


FIGURE:

- 1 特許出願の表示  
PCT/US87/01353
- 2 発明の名称  
エチレンの高圧、高温重合
- 3 特許出願人  
住所 アメリカ合衆国07036-0710ニュー・ジャージー州  
リンデン、イースト・リンデン・アベニュー 1900  
名 称 エクソン・ケミカル・パテンツ・インク
- 4 代理人  
住所 東京都千代田区永田町1丁目11番28号  
相互永田町ビルディング8階  
電話 581-9371  
氏名 (7101) 弁理士 山崎行造  
司 所  
氏名 (8821) 弁理士 王田香郎  
司 所  
氏名 (7603) 弁理士 木村博  
司 所  
氏名 (3444) 弁理士 高中健子  
司 所
- 5 補正書の提出年月日  
1989年(昭和63年)3月14日
- 6 添付書類の目録  
(1) 補正書の写し(原訳文)

1通



1  
2  
3  
4  
5  
6  
7  
8  
9  
10  
11  
12  
13  
14  
15  
16  
17  
18  
19  
20  
21  
22  
23  
24  
25  
26  
27  
28  
29  
30  
31  
32  
33  
34  
35  
36  
37  
38  
39  
40

$R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  は各々 1 乃至 5 の炭素原子を持つアルキル基、シクロペントジエニル基、ハロゲン原子または水素原子である。上記の特許はいずれも、均一触媒系を用いる重合方法は水素に敏感であり、したがってポリマーの分子量を制御する手段となることも教示している。

従来技術においてよく知られているように、シクロペントジエニル化合物およびアルモキサンを含む触媒系はより従来的なチーグラー型触媒系に比較すると、いくつもの著しい利点を持つ。以後このシクロペントジエニル化合物をメタロセンまたはメタロセン触媒成分と呼ぶことが多い。例えばシクロペントジエニル-遷移金属/アルモキサン触媒系、特にシクロペントジエニル化合物が 1 以上のハロゲン原子を含有するものはローオレフィン特にエチレンの重合において極めて高い活性を示した。さらに、これらの触媒系は比較的高い收率で比較的せまい分子量分布を持つポリマーを製造する。しかし利点に付随して、これらの触媒系に対して試みられたどのような重合条件においても、ポリマー生成物の分子量が同じ条件においてより従来的なチーグラー型触媒を用いて造られるポリマー生成物の分子量より一般的に小であるという事実がある。さらに、シクロペントジエニル-遷移金属化合物とアルモキサン化合物から成る触媒系を用い、その触媒を使うためにこれまでに試みられた諸条件において比較的高分子量のポリマーが製造することができる一方で、より高温で行なわれる重合が、一般的なプラス

チックの用途に有用な望ましい高分子量の生成物ではなくてファクスおよびオリゴマーのような低分子量の生成をもたらす。ドイツ特許出願第 2,808,933 号および英 2,808,883 号、欧州公開特許出願第 35242 号、および H. シン (Sien) と V. カミンスキー (Kaminsky) によるアドバンシーズ イン オルガノメタリック ケミストリー、(Advances in Organometallic Chemistry) 18, 93 (1980) におけるチーグラーナッタ カタリシス (Ziegler-Natta Catalysis)、J. ハーウィグ (Hervig) と V. カミンスキー (Kaminsky) によるポリマーブレーン (Polymer Bulletin)、9, 464 (1988) におけるハロゲン-フリー ソルブル チーグラー カタリシス ウィズ メタルアルモキサン アズ カタリスト、(Halogen-Free Soluble Ziegler Catalysis with Methylalumoxane as Catalyst.) などはいずれもポリマー生成物の分子量は、本特許出願の例に記述されているような高い反応温度において、ファクスおよびオリゴマーの水準にまで減少することを示している。

シクロペントジエニル-遷移金属化合物およびアルモキサン化合物を含む触媒系に関する従来技術の教示に関する特に大きな問題点は、有用な触媒の生産性を得るためにメタロセンに対するアルモキサンの比が非常に高くなればならないということである。従来の技術は 2500: 1 およびそれ以上の比を有効であるとして証明しており、そして触媒の生産性の増加はアルモキサン-メ

タロセン比を増すことによって達成されることを明らかに教示している。例えば、つぎを参照されたい: E. ギアネッティ (Giannetti) らによる J. J. ポリ、(Poly.) サイ. (Sci.) 23, 2117-2133 (1985) のホモジェネアス チーグラーナッタ カタリシス、II エチレン ポリメリゼーション バイ IVB トランジション メタル コンプレックスズ/メチル アルミニオキサン カクリストシステムズ (Homogeneous Ziegler-Natta Catalysts, II Ethylene Polymerization by IVB Transition Metal Complexes/Methyl Aluminoxane Catalyst Systems)。アルモキサンのこのような過剰は樹脂の劣悪な品質と、ポリマー生成物の脱灰にともなう高いコストをもたらす。さらに、アルモキサンが高価であるため重合のコストが過大になる。エルドルケミー (Erdochemie) のドイツ特許出願公開第 3,150,270 号は高圧力と高温度において高分子量のポリマー生成物が得られることを実証している。しかし実証された方法は従来の技術で提唱されているようにメタロセンに対するアルモキサンの高い比を用いており、そして 90 乃至 250 g ポリマー/g 触媒の範囲の生産性が得られている。

そこで、シクロペントジエニル-遷移金属化合物およびアルモキサン化合物を含む触媒系によって現在までに達成されている多くの利点を実現するとともに高分子量のポリマー生成物の効率的なそして経済的に確実的な製造、すなわち高い生産性 (1000 g ポリマー/g 触媒または

それ以上) における製造を可能にする改良された重合方法に対するニーズは明白である。

#### 発明の概要

本発明の方法によって、従来技術による方法の欠点を除くか、少なくとも大幅に減少させながら前述の高分子量のポリマーが得られ、このことによってローオレフィンを単独で、または他の共重合モノマーと組み合わせて重合させる改良された方法が提供されるということが現在判明しているということは驚くべきことである。したがって、ローオレフィンを単独または他の共重合モノマーと組み合わせて、重合および共重合させるための改良された方法を提供することが本発明の目的である。比較的高分子量のポリマー生成物が製造できるような改良された方法を提供することは本発明のもう 1 つの目的である。シクロペントジエニル-遷移金属化合物とアルモキサン化合物を含む触媒系の使用に通常関連する利点が保持されているような方法を提供するのもまた本発明のもう 1 つの目的である。上述のおよびその他の目的と利点が実施例を含めてこれから述べる説明によって明らかになるであろう。

本発明によれば、前述のおよびその他の目的と利点はシクロペントジエニル-遷移金属化合物およびアルモキサン化合物を含む触媒系の存在のうとに、高い且まと圧力においてエチレンを単独または他のモノマーと組み合わせて重合させることによって達成され、そして他のモ

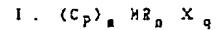
ノマーとは3-10の炭素原子を持つジーオレフィン、すなわちブテン-1、ヘキサン-1、オクテン-1、4-メチルベンゼン-1、デセン-1、およびノルボルネンおよび4-10の炭素原子を持つジーオレフィン、すなわち1,3-ブタジエン、1,4-ヘキサジエン、4-メチル-1,4-ヘキサジエン、5-メチル-1,4-ヘキサジエン、1,7-オクタジエン、エチリジエンノルボルネンおよびノルボナジエンのようなものである。後程もつと十分に説明するが、本発明の方法において重要なことは重合温度が約120℃より高いが当該生成物の分解温度以下であることおよび重合圧力が約500パール(姆/姆)より大であることである。ある与えられた操作条件において製造されるポリマー生成物の分子量が所望値より高い状況においては、水素の使用のような分子量の制御のための東界で知られている手法はいずれも本発明の方法において用いることができる。

### 発明の詳細な説明

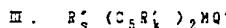
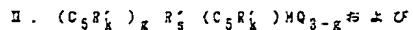
上述のとおり、本発明は、シクロペンタジエニル-遷移金属化合物とアルモキサン化合物を含む触媒の存在のもとに高い温度と圧力においてエチレンを単独で、またはヨーオレフィンおよびジーオレフィンのような他のモノマーと組み合わせて重合させる改良された方法に関する。また上述のとおり、重合はポリマー

置換基のような置換基の 1 またはそれ以上、または例えばトリアルキルシリル置換基のようなその他の置換基を含有してよい。メタコセンは 1、2、または 3 個のシクロペンタジニル基を含有できるが 2 個が好みしい。

有用なメタロセンは次の一般式で表わされる：



式中  $C_p$  はシクロベンタジエニル環であり、  $M$  は4b族の遷移金属であり、  $R$  はヒドロカービル基またはヒドロカルボキシであって1万至20の炭素原子を持ち、  $X$  はハロゲンであって  $m$  は1乃至3の整数であり、  $n$  は0乃至3の整数であり、そして  $q$  は0乃至3の整数である。



式中 ( $C_5R'_4$ ) はシクロヘンタジエニルまたは置換されたシクロヘンタジエニルであり、各  $R'$  は同じか異なり、水素またはアルキル、アルケニル、アリール、アルキルアリール、またはアリールアルキルラジカルのような1乃至20の炭素原子を含有するヒドロカーピルラジカル、シリコン含有ヒドロカーピルラジカル、または2つの炭素原子が互に結合して  $C_4 - C_5$  環を形成するヒドロカーピルラジカルであり、 $R'$  は  $C_1 - C_4$  のアルキレンラジカル、ジアルキルゲルマニウムまたはケイ素、あるいはアルキルホスフィンまたはアミンラジカルであって2つの ( $C_5R'_4$ ) 環を架橋しており、Qはアリール、アル

アルキルラジカルのようないーー20の炭素原子を持つヒドロカービルラジカル、1ー20の炭素原子を持つヒドロカルボキシラジカル、またはハロゲンであって同じか互に異なってよく、Q'は1乃至約20の炭素原子を持つアルキリデンラジカルであり、sは0または1であり、gは0、1、または2であり、sはgが0のとき0でありkはsが1のとき4であって、sが0のときkは5であり、そしてMは既に定義したとおりである。ヒドロカービルラジカルの代表例はメチル、エチル、プロピル、ブチル、アミル、イソアミル、ヘキシル、イソブチル、ヘブチル、オクチル、ノニル、デシル、セチル、2-ニチルヘキシル、フェニルなどである。ケイ素含有ヒドロカービルラジカルの代表例はトリメチルシリル、トリエチルシリル、およびトリフェニルシリルである。ハロゲン原子の代表例には塩素、臭素、フッ素およびヨウ素が含まれるがこれらのハロゲン原子の中で塩素が好ましい。代表的なヒドロカルボキシラジカルはメトキシ、エトキシ、ブトニシ、アミルオキシ、などである。アルキリデンラジカルの

モノ、ジおよびトリーサシリル置換シクロベンタジエニル化合物例えばビス(トリメチルシリル)シクロベンタジエニル)ジルコニウム ジクロリドおよびジメチル、ビス(1,3-ジ-トリメチルシリル)シクロベンタジエニル)ジルコニウム ジクロリドおよびジメチルおよびビス(1,2,4-トリ-トリメチルシリル)シクロベンタジエニル)ジルコニウム ジクロリドおよびジメチル。式  $Cp_2Zr-CH_2P(C_6H_5)_2CH_3$  によって表わされるカルベンおよび  $Cp_2ZrCH_2CH(CH_3)CH_2$  のようなこれらの化合物の誘導体。

ビス（シクロベンタジエニル）ハフニウム ジクロリド、ビス（シクロベンタジエニル）ハフニウム ジメチル、ビス（シクロベンタジエニル）バテジウム ジクロリドなどはその他のメタロセンの説明例である。

好きならしいメタコセンのいくつかはつぎのとうりである：

## ベンタジエニル チタニウム ジクロリド。

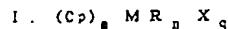
本発明の方法において有用なアルモキサン化合物は環式でも線状でもよい。環式アルモキサンは一般式 $(R^2-M-O)_n$ で表わされ環状アルモキサンは一般式 $R^2(R^2-M-O)_nMR^2$ で表わされる。一般式において $R^2$ は例えばメチル、エチル、プロピル、ブチルおよびペンチルのような $C_1-C_5$ のアルキル基であり、そして $n$ は1乃至約20の整数である。 $R^2$ がメチルであって $n$ が約4であるのが最も好ましい。一般的には、例えばトリメチルアルミニウムと水から、アルモキサンを製造するとき、環状と環式の化合物の混合物が得られる。

アルモキサンは各種の方法で製造される。好ましいのはそれらが水を例えばトリメチルアルミニウムのようなトリアルキルアルミニウムの、トルニンまたは脂肪族炭化水素のような適切な有機溶剤中の、溶液と接触させて造られることである。例えば、アルキルアルミニウムが湿り溶剤の形になっている水で

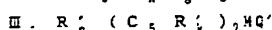
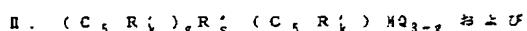
## 請求の範囲

- ニチレンを単独でまたは1種以上の他のオレフィンと組み合せて重合させる方法であって、前記方法がニチレンを単独でまたは1種以上の他のオレフィンと組み合せて120℃より高い温度および約500バール以上の圧力で、シクロベンタジエニル-45族遷移金属化合物およびアルモキサン化合物を含み、アルモキサン中のアルミニウムのメタロセン中の全金属に対するモル比が1000:1乃至0.5:1の範囲内である触媒と接触させることを含む方法。
- モル比が100:1乃至1:1の範囲内にある請求の範囲第1項に記載の方法。
- モル比が50:1乃至1:1の範囲内にある請求の範囲第2項に記載の方法。
- 当該圧力が約500バールより大であり温度が150℃乃至300℃の範囲内である請求の範囲第1項に記載の方法。
- 当該圧力が約500バール乃至約3500バールの範囲内にある請求の範囲第1項に記載の方法。
- 当該圧力が約550乃至約3500バールの範囲内にある請求の範囲第5項に記載の方法。
- 温度が180℃乃至280℃の範囲内にある請求の範囲第4項に記載の方法。
- 当該シクロベンタジエニル-遷移金属化合物が次の一般式の1つで表わされる請求の範囲第1項に記載の方

法：



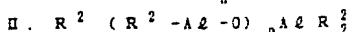
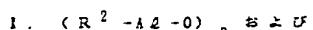
式中 $Cp$ はシクロベンタジエニル環であり、Mは45族の遷移金属であり、Rはヒドロカービル基またはヒドロカルボキシであって1乃至20の炭素原子を持ち、Xはハロゲンであり、そして $s$ は1乃至3の整数、 $n$ は0乃至3の整数であり、 $q$ は0乃至3の整数であり：



式中 $(C_5 R'_k)$ はシクロベンタジエニルまたは置換されたシクロベンタジエニルであって、各 $R'$ は同じか異なるものであって、水素またはアルキル、アルケニル、アリール、アルキルアリール、またはアリールアルキルラジカルのような1乃至20の炭素原子を含有するヒドロカービルラジカル、ケイ素含有ヒドロカービルラジカル、または2つの炭素原子が互に結合して $C_4-C_6$ 環を形成するヒドロカービルラジカルであり、 $R'$ は $C_1-C_4$ アルキレンラジカル、ジアルキルゲルマニウムまたはケイ素、あるいはアルキルホスフィンまたはアミンラジカルであって2つの $(C_5 R'_k)$ 環を架橋しているものであり、Qはアリール、アルキル、アルケニル、アルキルアリールまたはアリールアルキルラジカルのような1-20の炭素原子を持つヒドロカービルラジカル、1-20の炭素原子を持つヒドロカルボキシラジカルまたはハロゲンでありかつ同じか互に異なっていてよく、 $Q'$

は1乃至約20の炭素原子を持つアルキリデンラジカルであり、sは0または1であり、 $q$ は0、1または2であり、 $q$ が0のとき $s$ は0であり、kは $s$ が1のとき4であり、そして $s$ が0のときkは5であって、Mは既に定義したとおりである。

9. 当該アルモキサンがつきの式の1つで表わされる請求の範囲第8項に記載の方法：



式中 $R^2$ は $C_1-C_5$ のアルキル基であり、nは2乃至約20の整数である。

10. 当該遷移金属がチタンおよびジルコニウムから成る金属の群から選ばれる請求の範囲第9項に記載の方法。

11. 当該遷移金属がジルコニウムである請求の範囲第10項に記載の方法。

12. 当該シクロベンタジエニル化合物が式1によって表わされ、そして $m$ が2、 $n$ は0であり、そして $q$ が2である請求の範囲第6項に記載の方法。

13. Xが塩素である請求の範囲第12項に記載の方法。

14.  $R^2$ がメチルでありそして $q$ が4より大であるか4に匹敵する請求の範囲第9項に記載の方法。

15. シクロベンタジエニル-遷移金属に含むが、ビス(シクロベンタジエニル)ジレコニウムジメチル、ビス(シクロベンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ビス(シクロベンタジエニル)チタニウムジクロリド、

手 紙 先 附 正 本 (自発)

平成1年4月17日

特許庁長官 殿

ビス(メチルシクロベンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ビス(メチルシクロベンタジエニル)チタニウムジクロリド、ビス(オブチルシクロベンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリルジシクロベンタジエニルジルコニウムジクロリド、ビス(トリメチルシリルシクロベンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリルジシクロベンタジエニルチタニウムジクロリドまたはそれらの混合物の1から選ばれる請求の範囲第8項に記載の方法。

16. わが4であるかそれより大である請求の範囲第9項に記載の方法。

## 1 事件の表示

国際出願番号 PCT/US87/01353

## 2 発明の名称

エチレンの高圧、高温重合

## 3 補正をする者

事件との関係 特許出願人

名称 エクソン・ケミカル・バテンツ・インク

## 4 代理人

住所 東京都千代田区永田町1丁目11番28号

相互永田町ビルディング8階 電話 581-9371

氏名 (7101) 弁理士 山崎行造

同所

氏名 (8821) 弁理士 生田哲郎

同所

氏名 (7603) 弁理士 木村博

同所

氏名 (9444) 弁理士 竹中俊子

## 5 補正命令の日付

## 6 補正の対象

特許法第184条の5第1項の規定による書面中、特許出願人の代表者の捺印タイプ印鑑により浮き彫りした明細書及び請求の範囲の翻訳文、並びに代理権を証明する書面。

## 7 補正の内容

別紙のとおり。(内容に変更なし)

特許庁  
1.4.27  
国際出願室

方 式 索

手 紙 先 附 正 本 (自発)

平成1年4月17日

特許庁長官 殿

## 1 事件の表示

国際出願番号 PCT/US87/01353

## 2 発明の名称

エチレンの高圧、高温重合

## 3 補正をする者

事件との関係 特許出願人

名称 エクソン・ケミカル・バテンツ・インク

## 4 代理人

住所 東京都千代田区永田町1丁目11番28号

相互永田町ビルディング8階 電話 581-9371

氏名 (7101) 弁理士 山崎行造

同所

氏名 (8821) 弁理士 生田哲郎

同所

氏名 (7603) 弁理士 木村博

同所

氏名 (9444) 弁理士 竹中俊子

## 5 補正命令の日付

## 6 補正の対象

(明細書等の範囲)  
タイプ印鑑により浮き彫りした、平成1年3月17日付提出の補正書の字し(翻訳文)。

## 7 補正の内容

別紙のとおり。(内容に変更なし)

方 式 索

特許庁  
1.4.27  
国際出願室

International Application No. PCT/US 87/01353		
1. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER (International Classification Number, if any, and According to International Patent Classification IPC is not the same as the Classification using IPC)		
IPC: C 08 F 10/02; C 08 F 4/60		
2. FIELDS SEARCHED		
Classification System: Minimum Documentation Searched: Classification System		
IPC	C 08 F	
3. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT*		
Category: Class in Document: Name of Document: Date of Document: Reference in Class No.:		
X	DE, A, 3150270 (E.C. ERDOLCHEMIE) 30 June 1983 see claims; page 4, lines 15-19; examples cited in the application	1-17
X	EP, A, 0035242 (SINN, H.) 9 September 1981 see claims cited in the application	1
X	DE, A, 2608863 (BASF) 8 September 1977 see claims cited in the application	1
X	DE, A, 2608923 (BASF) 8 September 1977 see claims cited in the application	1
4. OTHER DOCUMENTS		-----
5. SPECIAL REQUIREMENTS OR OTHER DOCUMENTS		-----
6. INFORMATION CONCERNING INTERNATIONAL SEARCH		-----
7. INFORMATION CONCERNING INTERNATIONAL SEARCH AND EXAMINATION		-----
8. INFORMATION CONCERNING EXAMINATION		-----
9. INFORMATION CONCERNING OPINION		-----
10. INFORMATION CONCERNING GRANT		-----
11. INFORMATION CONCERNING EXAMINATION		-----
12. INFORMATION CONCERNING EXAMINATION		-----
13. INFORMATION CONCERNING EXAMINATION		-----
14. INFORMATION CONCERNING EXAMINATION		-----
15. INFORMATION CONCERNING EXAMINATION		-----
16. INFORMATION CONCERNING EXAMINATION		-----
17. INFORMATION CONCERNING EXAMINATION		-----
18. INFORMATION CONCERNING EXAMINATION		-----
19. INFORMATION CONCERNING EXAMINATION		-----
20. INFORMATION CONCERNING EXAMINATION		-----
21. INFORMATION CONCERNING EXAMINATION		-----
22. INFORMATION CONCERNING EXAMINATION		-----
23. INFORMATION CONCERNING EXAMINATION		-----
24. INFORMATION CONCERNING EXAMINATION		-----
25. INFORMATION CONCERNING EXAMINATION		-----
26. INFORMATION CONCERNING EXAMINATION		-----
27. INFORMATION CONCERNING EXAMINATION		-----
28. INFORMATION CONCERNING EXAMINATION		-----
29. INFORMATION CONCERNING EXAMINATION		-----
30. INFORMATION CONCERNING EXAMINATION		-----
31. INFORMATION CONCERNING EXAMINATION		-----
32. INFORMATION CONCERNING EXAMINATION		-----
33. INFORMATION CONCERNING EXAMINATION		-----
34. INFORMATION CONCERNING EXAMINATION		-----
35. INFORMATION CONCERNING EXAMINATION		-----
36. INFORMATION CONCERNING EXAMINATION		-----
37. INFORMATION CONCERNING EXAMINATION		-----
38. INFORMATION CONCERNING EXAMINATION		-----
39. INFORMATION CONCERNING EXAMINATION		-----
40. INFORMATION CONCERNING EXAMINATION		-----
41. INFORMATION CONCERNING EXAMINATION		-----
42. INFORMATION CONCERNING EXAMINATION		-----
43. INFORMATION CONCERNING EXAMINATION		-----
44. INFORMATION CONCERNING EXAMINATION		-----
45. INFORMATION CONCERNING EXAMINATION		-----
46. INFORMATION CONCERNING EXAMINATION		-----
47. INFORMATION CONCERNING EXAMINATION		-----
48. INFORMATION CONCERNING EXAMINATION		-----
49. INFORMATION CONCERNING EXAMINATION		-----
50. INFORMATION CONCERNING EXAMINATION		-----
51. INFORMATION CONCERNING EXAMINATION		-----
52. INFORMATION CONCERNING EXAMINATION		-----
53. INFORMATION CONCERNING EXAMINATION		-----
54. INFORMATION CONCERNING EXAMINATION		-----
55. INFORMATION CONCERNING EXAMINATION		-----
56. INFORMATION CONCERNING EXAMINATION		-----
57. INFORMATION CONCERNING EXAMINATION		-----
58. INFORMATION CONCERNING EXAMINATION		-----
59. INFORMATION CONCERNING EXAMINATION		-----
60. INFORMATION CONCERNING EXAMINATION		-----
61. INFORMATION CONCERNING EXAMINATION		-----
62. INFORMATION CONCERNING EXAMINATION		-----
63. INFORMATION CONCERNING EXAMINATION		-----
64. INFORMATION CONCERNING EXAMINATION		-----
65. INFORMATION CONCERNING EXAMINATION		-----
66. INFORMATION CONCERNING EXAMINATION		-----
67. INFORMATION CONCERNING EXAMINATION		-----
68. INFORMATION CONCERNING EXAMINATION		-----
69. INFORMATION CONCERNING EXAMINATION		-----
70. INFORMATION CONCERNING EXAMINATION		-----
71. INFORMATION CONCERNING EXAMINATION		-----
72. INFORMATION CONCERNING EXAMINATION		-----
73. INFORMATION CONCERNING EXAMINATION		-----
74. INFORMATION CONCERNING EXAMINATION		-----
75. INFORMATION CONCERNING EXAMINATION		-----
76. INFORMATION CONCERNING EXAMINATION		-----
77. INFORMATION CONCERNING EXAMINATION		-----
78. INFORMATION CONCERNING EXAMINATION		-----
79. INFORMATION CONCERNING EXAMINATION		-----
80. INFORMATION CONCERNING EXAMINATION		-----
81. INFORMATION CONCERNING EXAMINATION		-----
82. INFORMATION CONCERNING EXAMINATION		-----
83. INFORMATION CONCERNING EXAMINATION		-----
84. INFORMATION CONCERNING EXAMINATION		-----
85. INFORMATION CONCERNING EXAMINATION		-----
86. INFORMATION CONCERNING EXAMINATION		-----
87. INFORMATION CONCERNING EXAMINATION		-----
88. INFORMATION CONCERNING EXAMINATION		-----
89. INFORMATION CONCERNING EXAMINATION		-----
90. INFORMATION CONCERNING EXAMINATION		-----
91. INFORMATION CONCERNING EXAMINATION		-----
92. INFORMATION CONCERNING EXAMINATION		-----
93. INFORMATION CONCERNING EXAMINATION		-----
94. INFORMATION CONCERNING EXAMINATION		-----
95. INFORMATION CONCERNING EXAMINATION		-----
96. INFORMATION CONCERNING EXAMINATION		-----
97. INFORMATION CONCERNING EXAMINATION		-----
98. INFORMATION CONCERNING EXAMINATION		-----
99. INFORMATION CONCERNING EXAMINATION		-----
100. INFORMATION CONCERNING EXAMINATION		-----
101. INFORMATION CONCERNING EXAMINATION		-----
102. INFORMATION CONCERNING EXAMINATION		-----
103. INFORMATION CONCERNING EXAMINATION		-----
104. INFORMATION CONCERNING EXAMINATION		-----
105. INFORMATION CONCERNING EXAMINATION		-----
106. INFORMATION CONCERNING EXAMINATION		-----
107. INFORMATION CONCERNING EXAMINATION		-----
108. INFORMATION CONCERNING EXAMINATION		-----
109. INFORMATION CONCERNING EXAMINATION		-----
110. INFORMATION CONCERNING EXAMINATION		-----
111. INFORMATION CONCERNING EXAMINATION		-----
112. INFORMATION CONCERNING EXAMINATION		-----
113. INFORMATION CONCERNING EXAMINATION		-----
114. INFORMATION CONCERNING EXAMINATION		-----
115. INFORMATION CONCERNING EXAMINATION		-----
116. INFORMATION CONCERNING EXAMINATION		-----
117. INFORMATION CONCERNING EXAMINATION		-----
118. INFORMATION CONCERNING EXAMINATION		-----
119. INFORMATION CONCERNING EXAMINATION		-----
120. INFORMATION CONCERNING EXAMINATION		-----
121. INFORMATION CONCERNING EXAMINATION		-----
122. INFORMATION CONCERNING EXAMINATION		-----
123. INFORMATION CONCERNING EXAMINATION		-----
124. INFORMATION CONCERNING EXAMINATION		-----
125. INFORMATION CONCERNING EXAMINATION		-----
126. INFORMATION CONCERNING EXAMINATION		-----
127. INFORMATION CONCERNING EXAMINATION		-----
128. INFORMATION CONCERNING EXAMINATION		-----
129. INFORMATION CONCERNING EXAMINATION		-----
130. INFORMATION CONCERNING EXAMINATION		-----
131. INFORMATION CONCERNING EXAMINATION		-----
132. INFORMATION CONCERNING EXAMINATION		-----
133. INFORMATION CONCERNING EXAMINATION		-----
134. INFORMATION CONCERNING EXAMINATION		-----
135. INFORMATION CONCERNING EXAMINATION		-----
136. INFORMATION CONCERNING EXAMINATION		-----
137. INFORMATION CONCERNING EXAMINATION		-----
138. INFORMATION CONCERNING EXAMINATION		-----
139. INFORMATION CONCERNING EXAMINATION		-----
140. INFORMATION CONCERNING EXAMINATION		-----
141. INFORMATION CONCERNING EXAMINATION		-----
142. INFORMATION CONCERNING EXAMINATION		-----
143. INFORMATION CONCERNING EXAMINATION		-----
144. INFORMATION CONCERNING EXAMINATION		-----
145. INFORMATION CONCERNING EXAMINATION		-----
146. INFORMATION CONCERNING EXAMINATION		-----
147. INFORMATION CONCERNING EXAMINATION		-----
148. INFORMATION CONCERNING EXAMINATION		-----
149. INFORMATION CONCERNING EXAMINATION		-----
150. INFORMATION CONCERNING EXAMINATION		-----
151. INFORMATION CONCERNING EXAMINATION		-----
152. INFORMATION CONCERNING EXAMINATION		-----
153. INFORMATION CONCERNING EXAMINATION		-----
154. INFORMATION CONCERNING EXAMINATION		-----
155. INFORMATION CONCERNING EXAMINATION		-----
156. INFORMATION CONCERNING EXAMINATION		-----
157. INFORMATION CONCERNING EXAMINATION		-----
158. INFORMATION CONCERNING EXAMINATION		-----
159. INFORMATION CONCERNING EXAMINATION		-----
160. INFORMATION CONCERNING EXAMINATION		-----
161. INFORMATION CONCERNING EXAMINATION		-----
162. INFORMATION CONCERNING EXAMINATION		-----
163. INFORMATION CONCERNING EXAMINATION		-----
164. INFORMATION CONCERNING EXAMINATION		-----
165. INFORMATION CONCERNING EXAMINATION		-----
166. INFORMATION CONCERNING EXAMINATION		-----
167. INFORMATION CONCERNING EXAMINATION		-----
168. INFORMATION CONCERNING EXAMINATION		-----
169. INFORMATION CONCERNING EXAMINATION		-----
170. INFORMATION CONCERNING EXAMINATION		-----
171. INFORMATION CONCERNING EXAMINATION		-----
172. INFORMATION CONCERNING EXAMINATION		-----
173. INFORMATION CONCERNING EXAMINATION		-----
174. INFORMATION CONCERNING EXAMINATION		-----
175. INFORMATION CONCERNING EXAMINATION		-----
176. INFORMATION CONCERNING EXAMINATION		-----
177. INFORMATION CONCERNING EXAMINATION		-----
178. INFORMATION CONCERNING EXAMINATION		-----
179. INFORMATION CONCERNING EXAMINATION		-----
180. INFORMATION CONCERNING EXAMINATION		-----
181. INFORMATION CONCERNING EXAMINATION		-----
182. INFORMATION CONCERNING EXAMINATION		-----
183. INFORMATION CONCERNING EXAMINATION		-----
184. INFORMATION CONCERNING EXAMINATION		-----
185. INFORMATION CONCERNING EXAMINATION		-----
186. INFORMATION CONCERNING EXAMINATION		-----
187. INFORMATION CONCERNING EXAMINATION		-----
188. INFORMATION CONCERNING EXAMINATION		-----
189. INFORMATION CONCERNING EXAMINATION		-----
190. INFORMATION CONCERNING EXAMINATION		-----
191. INFORMATION CONCERNING EXAMINATION		-----
192. INFORMATION CONCERNING EXAMINATION		-----
193. INFORMATION CONCERNING EXAMINATION		-----
194. INFORMATION CONCERNING EXAMINATION		-----
195. INFORMATION CONCERNING EXAMINATION		-----
196. INFORMATION CONCERNING EXAMINATION		-----
197. INFORMATION CONCERNING EXAMINATION		-----
198. INFORMATION CONCERNING EXAMINATION		-----
199. INFORMATION CONCERNING EXAMINATION		-----
200. INFORMATION CONCERNING EXAMINATION		-----
201. INFORMATION CONCERNING EXAMINATION		-----
202. INFORMATION CONCERNING EXAMINATION		-----
203. INFORMATION CONCERNING EXAMINATION		-----
204. INFORMATION CONCERNING EXAMINATION		-----
205. INFORMATION CONCERNING EXAMINATION		-----
206. INFORMATION CONCERNING EXAMINATION		-----
207. INFORMATION CONCERNING EXAMINATION		-----
208. INFORMATION CONCERNING EXAMINATION		-----
209. INFORMATION CONCERNING EXAMINATION		-----
210. INFORMATION CONCERNING EXAMINATION		-----
211. INFORMATION CONCERNING EXAMINATION		-----
212. INFORMATION CONCERNING EXAMINATION		-----
213. INFORMATION CONCERNING EXAMINATION		-----
214. INFORMATION CONCERNING EXAMINATION		-----
215. INFORMATION CONCERNING EXAMINATION		-----
216. INFORMATION CONCERNING EXAMINATION		-----
217. INFORMATION CONCERNING EXAMINATION		-----
218. INFORMATION CONCERNING EXAMINATION		-----
219. INFORMATION CONCERNING EXAMINATION		-----
220. INFORMATION CONCERNING EXAMINATION		-----
221. INFORMATION CONCERNING EXAMINATION		-----
222. INFORMATION CONCERNING EXAMINATION		-----
223. INFORMATION CONCERNING EXAMINATION		-----
224. INFORMATION CONCERNING EXAMINATION		-----
225. INFORMATION CONCERNING EXAMINATION		-----
226. INFORMATION CONCERNING EXAMINATION		-----
227. INFORMATION CONCERNING EXAMINATION		-----
228. INFORMATION CONCERNING EXAMINATION		-----
229. INFORMATION CONCERNING EXAMINATION		-----
230. INFORMATION CONCERNING EXAMINATION		-----
231. INFORMATION CONCERNING EXAMINATION		-----
232. INFORMATION CONCERNING EXAMINATION		-----
233. INFORMATION CONCERNING EXAMINATION		-----
234. INFORMATION CONCERNING EXAMINATION		-----
235. INFORMATION CONCERNING EXAMINATION		-----
236. INFORMATION CONCERNING EXAMINATION		-----
237. INFORMATION CONCERNING EXAMINATION		-----
238. INFORMATION CONCERNING EXAMINATION		-----
239. INFORMATION CONCERNING EXAMINATION		-----
240. INFORMATION CONCERNING EXAMINATION		-----
241. INFORMATION CONCERNING EXAMINATION		-----
242. INFORMATION CONCERNING EXAMINATION		-----
243. INFORMATION CONCERNING EXAMINATION		-----
244. INFORMATION CONCERNING EXAMINATION		-----
245. INFORMATION CONCERNING EXAMINATION		-----
246. INFORMATION CONCERNING EXAMINATION		-----
247. INFORMATION CONCERNING EXAMINATION		-----
248. INFORMATION CONCERNING EXAMINATION		-----
249. INFORMATION CONCERNING EXAMINATION		-----
250. INFORMATION CONCERNING EXAMINATION		-----
251. INFORMATION CONCERNING EXAMINATION		-----
252. INFORMATION CONCERNING EXAMINATION		-----
253. INFORMATION CONCERNING EXAMINATION		-----
254. INFORMATION CONCERNING EXAMINATION		-----
255. INFORMATION CONCERNING EXAMINATION		-----
256. INFORMATION CONCERNING EXAMINATION		-----
257. INFORMATION CONCERNING EXAMINATION		-----
258. INFORMATION CONCERNING EXAMINATION		-----
259. INFORMATION CONCERNING EXAMINATION		-----
260. INFORMATION CONCERNING EXAMINATION		-----
261. INFORMATION CONCERNING EXAMINATION		-----
262. INFORMATION CONCERNING EXAMINATION		-----
263. INFORMATION CONCERNING EXAMINATION		-----
264. INFORMATION CONCERNING EXAMINATION		-----
265. INFORMATION CONCERNING EXAMINATION		-----
266. INFORMATION CONCERNING EXAMINATION		-----
267. INFORMATION CONCERNING EXAMINATION		-----
268. INFORMATION CONCERNING EXAMINATION		-----
269. INFORMATION CONCERNING EXAMINATION		-----
270. INFORMATION CONCERNING EXAMINATION		-----
271. INFORMATION CONCERNING EXAMINATION		-----
272. INFORMATION CONCERNING EXAMINATION		-----
273. INFORMATION CONCERNING EXAMINATION		

## ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT ON

INTERNATIONAL APPLICATION NO. PCT/US 87/01353 (SA 17550)

This Annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned International search report. The members are as contained in the European Patent Office EDP file on 20/06/87.

The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information.

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE-A- 3150270	30/06/83	None	
EP-A- 0015242	09/09/81	DE-A- 3C07725 US-A- 4404344	17/09/81 13/09/83
DE-A- 2608861	08/09/77	None	
DE-A- 2608933	08/09/77	None	

For more details about this Annex:  
see Official Journal of the European Patent Office, No. 12/82

## 第1頁の続き

優先権主張 ②1987年6月4日③米国(US)④054,785  
 ②発明者 スピード、チャールズ・スタン アメリカ合衆国77535テキサス州デイトン、タツカーリー